



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 56 132 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 9/12**  
C 08 G 18/42  
C 08 G 8/10  
C 08 G 12/32

⑳ Aktenzeichen: 101 56 132.6  
㉔ Anmeldetag: 16. 11. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 28. 5. 2003

**DE 101 56 132 A 1**

⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦ Erfinder:  
Rotermund, Udo, Dr., 01990 Ortrand, DE; Hempel,  
Renate, 01945 Ruhland, DE; Voelkel, Rüdiger, Dr.,  
64625 Bensheim, DE; Schlegel, Karl, Dr., 01987  
Schwarzheide, DE; Falke, Peter, Dr., 01987  
Schwarzheide, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤ Vorwiegend aus Kohlenstoff zusammengesetzte Schaumstoffe und Verfahren zu deren Herstellung

⑤ Gegenstände der Erfindung sind ein mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehender Schaumstoff mit einer mittleren Zellgröße über 30 µm, einer Porosität zwischen 35% und 99,7%, einer Offenzelligkeit über 90% und mit Zellstegen, die im Querschnitt eine Dreiecke mit nach innen gekrümmten Seiten aufweisen, wobei im Inneren der Querschnittsfläche die Summe der einen Hohlraum anzeigenden Flächen kleiner als 5% der Gesamtsumme der Querschnittsfläche der Zellstege ist, sowie die Verwendung solcher vorwiegend aus Kohlenstoff bestehenden Schaumstoffe für elektrische und elektro-chemische Anwendungen, als Filter- und Wärmedämmmaterial, als Träger- und Speichermaterial und als Ausgangsstoff für weitere Umsetzungen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehenden Schaumstoffes durch Pyrolyse von Kunststoff-Schaumstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe mindestens 30 Masse-% eines Polymermaterials mit einem Stickstoffgehalt über 6 Masse-% enthalten und eine Porosität zwischen 20% und 99% sowie eine Offenzelligkeit über 1% aufweisen.

**DE 101 56 132 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Schaumstoffe, die mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung durch Pyrolyse von Kunststoff-Schaumstoffen.

[0002] Schaumstoffe, die vorwiegend aus Kohlenstoff zusammengesetzt sind und auch als Kohlenstoff-Schaumstoffe bezeichnet werden, sind wegen der Materialeigenschaften des Kohlenstoffs für verschiedene Anwendungen interessant. So werden z. B. in US-A-4,067,956 und in Sherman, A. J., Tuffias, R. H. und Kaplan, R. B. (1991) Ceramic Bulletin, 70, 1025-1029, deren Einsatz als Filtermaterial, auch für Anwendungen bei hohen Temperaturen, als Hochtemperatur-Thermoisolation, als Katalysatorträger sowie als Elektrodenmaterial in Batterien erwähnt. Man findet in der Literatur auch die Verwendung von Kohlenstoff-Schaumstoffen als Elektrodenmaterial in Hochleistungskondensatoren (z. B. US-A-5,300,272), für medizinische Implantate (WO-A-98/02382), als Träger von z. B. durch den Übergang fest/flüssig wärme-schluckenden Materialien, auch für höhere Temperaturen (WO-A-99/64223), als Säulenmaterial für die Chromatographie (DE-A-31 35 394) oder als Elektrodenmaterial für Enzymelektroden (Blaedel, W. J. und Wang, Joseph (1980), Anal. Chem. 52, 1426-1429).

[0003] Die Kohlenstoff-Schaumstoffe sind neben Ihrer Anwendung als solche auch Ausgangsstoffe zur Erzeugung von Hochleistungsmaterialien: In EP-A-581696 wird die Herstellung eines Kohlenstoff/Kohlenstoff-Verbundmaterials aus einer auf komprimiertem Kohlenstofffasermaterial durch Imprägnierung mit einem schweren Kohlenwasserstoff entstehenden Schaumstoffstruktur beschrieben. Dieses Kohlenstoff/Kohlenstoff-Verbundmaterial wird als Friktionsmaterial für Scheibenbremsen besonders hoher Effektivität genutzt. In WO-A-98/27023 geht man für die gleiche Anwendung direkt von einem Kohlenstoff-Schaumstoff aus. Nach EP-A-0976698 wird z. B. eine poröse Kohlenstoffschicht mit 40 bis 95% Offenporigkeit mit geschmolzenem Silizium getränkt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Anwendungen des entstandenen Verbundmaterials sind ebenfalls Fahrzeugbrems- und -kupplungsscheiben.

[0004] Für die Herstellung von Kohlenstoff-Schaumstoffen sind bisher folgende Verfahren bekannt:

### 1. Tränkung von offenzelligem Polyurethan-Schaumstoff

[0005] Die Tränkung erfolgt mit Stoffen, die bei der anschließenden Pyrolyse bei Temperaturen über 500°C, meist über 800°C oder auch weit über 1000°C, eine hohe Kohlenstoffausbeute ergeben. Solche Tränkungsmittel sind z. B. wärme-härtende Harze, meist Phenolharz, oder eine Mischung eines solchen Harzes mit Pech, meist so genanntes "mesophase pitch". Das Verfahren der Tränkung von offenzelligem Polyurethan-Schaumstoff und anschließender Pyrolyse ist z. B. in US-A-4,067,956, US-A-3,922,334, WO-A-98/02382, WO-A-00/15576 und US-A-6,040,266 beschrieben.

[0006] Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass äußerlich die gute Zellstruktur der Polyurethan-Schaumstoffe auf den Kohlenstoff-Schaumstoff übertragen wird. Die nach der Tränkung des Polyurethan-Schaumstoffes vorliegende Struktur eines einzelnen Steges der Zellen des Schaumstoffes ist jedoch dadurch charakterisiert, dass der Polyurethansteg mit einem Mantel des Tränkungsmittels umgeben ist. Die Tränkung des Polyurethan-Schaumstoffes ist damit nicht als Durchdringung der kompakten Polyurethan-Zellstege mit dem Tränkungsmittel, sondern mit deren oberflächlicher Bedeckung zu beschreiben. Beim Härten dieses Verbundes in der Wärme (Aoki, Y. und Mc Enaney, B. geben z. B. in (1995) British Ceramic Transactions, 94, 133-37 eine Temperatur von 160°C an) verdampft zunächst verwendetes Lösungsmittel, und es findet die Polymerisation des Harzes statt. Das Polyurethanmaterial zersetzt sich anschließend bei der Pyrolyse zu gasförmigen Stoffen. Aoki, Y. und Mc Enaney, B. beschreiben in (1995) British Ceramic Transactions, 94, 133-37 den bei 1200°C als Kohlenstoff verbleibenden Anteil des Polyurethans mit ca. 3%, den des zur Tränkung verwendeten Phenolharzes mit ca. 50%. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte des Polyurethans entweichen damit aus dem Steg durch die aus dem Harz im Entstehen begriffene Kohlenstoffwand. Dadurch bilden sich im Kohlenstoffschaumstoff Stege, die im Inneren hohl sind. Durch das Entweichen der verhältnismäßig großen Mengen von Pyrolyseprodukten des Polyurethans ist darüber hinaus die Struktur der Stegwände gestört. Damit entsteht zwar ein Kohlenstoff-Schaumstoff, der die gute Schaumstoffstruktur des Polyurethanschaumstoffes äußerlich abbildet aber durch hohle Stege und strukturgestörte Stegwände geschädigt ist. Diese Struktur ist u. a. mit Festigkeitseinbußen verbunden. Auch neuere Erfindungen zu diesem Verfahren, z. B. WO-A-00/15576 und US-A-6,040,266, repräsentieren eine solche Struktur, verbunden mit nicht optimalen Eigenschaften der entstehenden Kohlenstoff-Schaumstoffe.

### 2. Pyrolyse von Aerogelen aus organischen Polymeren zu Kohlenstoff-Schaumstoff

[0007] Zur Herstellung der Aerogele aus organischen Polymeren wird, z. B. nach WO-A-93/14511, die Reaktion von Formaldehyd und Resorcinol in wässriger Natriumcarbonatlösung über 24 Stunden bei Raumtemperatur, danach 24 Stunden bei 50°C, anschließend 72 Stunden bei 95°C genutzt. Das entstandene Gel wird mit 0,1%iger Lösung von Trifluoressigsäure in Aceton und danach mit reinem Aceton gewaschen. Anschließend erfolgt die Behandlung mit flüssigem CO<sub>2</sub> bei 63 bar (900 psi) und 14°C über 1 Stunde, danach mit frischem CO<sub>2</sub> jeweils 15 min 6-mal am Tag über 2 Tage, schließlich im geschlossenen Kessel unter überkritischen Bedingungen bei 50°C und 127 bar (1800 psi) über 4 Stunden und bei stufenweiser Druckreduktion über 8 Stunden zu einem trockenen Aerogel. Danach erfolgt eine Pyrolyse bei 600°C bis 1200°C zu einem Kohlenstoff-Schaumstoff. In analog umständlicher Weise wird die Herstellung von Kohlenstoff-Schaumstoffen auch in den folgenden Arbeiten beschrieben: Journal of Non-Crystalline Solids, 225, 64-68, sowie WO-A-98/44013 (beide 1998, organische Basis jeweils Isocyanataddukte), Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 37(2), 777-778 (1996, organische Basis Friedel-Crafts Addukte), US-A-5300272, US-A-5268395, US-A-5358802, Polym. Mater. Sci. Eng., 57, 113-117 und WO-A-95/06002 (organische Basis jeweils Polyacrylnitril), Polym. Mater. Sci. Eng., 57, 113-117 (Polyacrylnitril mit Maleinsäureanhydrid), EP-A-0987294 (organische Basis Polyimid), WO-A-99/01502, US-A-5420168, US-A-5529971, US-A-4997804 und US-A-5402306 (organische Basis Resorcin-Formaldehyd-Kondensate), US-A-4992254, US-A-5047225 und US-A-5232772 (organische Basis Styren, Divinylbenzol, Resorcin, Formaldehyd, so genannter "CPR-Schaum" "Carbonized Polystyrene/Resorcinol-Formaldehyde Foam").

[0008] Die Struktur derartiger Kohlenstoff-Schaumstoffe mit extrem kleinen Zellen weit unter 30 µm, oft deutlich unter 1 µm, ist für viele Anwendungen ungeeignet, z. B. wegen des sehr hohen Strömungswiderstandes für den Einsatz als Filtermaterial, als Katalysatorträger, als Träger von Materialien oder als Reaktionspartner zur Herstellung von Verbundmaterialien, z. B. mit Silizium oder weiterem Kohlenstoff. Diese extrem feinzellige Struktur muss zudem sehr umständlich und zeitaufwändig hergestellt werden. Damit haben Werkstoffe mit dieser Schaumstoffstruktur neben der Nichteignung für viele Anwendungen noch den Nachteil, sehr hohe Herstellungskosten zu verursachen.

### 3. Verschäumen von C-haltigem Material bei höherer Temperatur und anschließendes Brennen

[0009] Eine oft beschriebene Variante ist die Verschäumung von Pech, z. B. nach WO-A-99/11585, WO-A-99/61549, EP-A-0700106. Der Nachteil der entstandenen Schaumstoffstrukturen zeigt sich in einer zu geringen Offenzelligkeit deutlich unter 90%, die z. B. in US-A-4276246 durch Werteangaben belegt wird. Die Ursache ist in dem komplizierten Verschäumungsverfahren bei erhöhter Temperatur zu sehen. Das gilt auch für Schaumstoffstrukturen, die nach WO-A-99/65843 in analoger Weise aus Pech im Gemisch mit härtbaren flüssigen Harzen entstehen. Beim Einsatz von biogenen Materialien bilden sich bei der Pyrolyse ebenfalls poröse Kohlenstoff-Körper, z. B. nach WO-A-99/11581. Diese Körper haben naturgemäß keine eigentliche Schaumstoffstruktur und sind daher für die meisten Anwendungen der Kohlenstoff-Schaumstoffe ungeeignet.

### 4. Ausfüllen einer Matrix mit organischem Material, danach Brennen und gegebenenfalls Entfernen des Matrixmaterials

[0010] Nach Pekala, R. W. & Hopper, R. W. (1987), Low-density microcellular carbon foams, Journal of Materials Science, 22, 1840-1844 werden z. B. dazu Presslinge aus feinkörnigem Natriumchlorid mit Phenolharz getränkt. Nach der Härtung des Phenolharzes wird das Natriumchlorid mit Wasser herausgelöst. Die entstandene poröse Struktur wird dann nach dem Trocknen pyrolysiert. Die entstandene Struktur ist dadurch charakterisiert, dass sie die Hohlräume einer gepressten Pulverschüttung darstellt. Diese Struktur besitzt durch die notwendige enge Berührung der Teilchen des Natriumchlorid-Pulvers eine große Zahl von Stellen, an die das Polymermaterial nicht heran kann, wodurch die nach dem Herauslösen entstehende Struktur durch entsprechend viele Schwachstellen charakterisiert ist. Daraus resultieren sehr niedrige Festigkeiten, die dann auch für den nach der Pyrolyse entstandenen Kohlenstoff-Schaum gelten. Die von den Autoren angegebene Druckfestigkeit des Kohlenstoff-Schaumstoffes bei einer Dichte von 50 mg/cm<sup>3</sup> von nur 0,00011 MPa bestätigt diesen Nachteil der entstandenen Schaumstoffstruktur, die z. B. in analoger Weise auch nach DE-A-31 35 394 entsteht.

[0011] Die Tränkung von Phenolharzmikrokugeln oder Kohlenstoffmikrokugeln mit einem carbonisierenden Harz wird von Benton, S. T. & Schmitt, C. R. in (1972), Carbon, 10, 185, beschrieben. Das entstehende Verbundmaterial wird bei 900°C und 2150°C pyrolysiert. Der daraus resultierende Kohlenstoff-Schaumstoff zeichnet sich durch gute Druckfestigkeiten aus, z. B. 452 lb/in<sup>2</sup> (3,2 N/mm<sup>2</sup>) bei 170 kg/m<sup>3</sup>, ist aber nur geringfügig offenzellig und damit für viele Einsatzgebiete nicht einsetzbar. Die Kohlenstoff-Schaumstoff-Struktur hat neben der ungenügenden Offenzelligkeit noch den Nachteil, dass sie nicht Dichten unter 150 kg/m<sup>3</sup> erreichen kann.

### 5. Poröse Kohlenstoffmaterialien, ausgehend von Kohlenstoff-Faserstrukturen

[0012] Diese porösen Strukturen werden zur Herstellung eines dichten Kohlenstoff-Materials z. B. für Scheibenbremsen eingesetzt. Nach WO-A-00/39043 werden Kohlenstofffasern mit einer carbonisierbaren Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck getränkt. Durch plötzliches Entspannen und Abschrecken entsteht eine Schaumstoffstruktur, die zwischen 600°C und 1000°C pyrolysiert und gegebenenfalls bei 2200°C bis 2300°C nachbehandelt wird. Die Verwendung von Kohlenstofffasern als Ausgangsmaterial ist neben deren aufwendiger Herstellung sehr kostenintensiv, wobei diese Fasern die Bildung einer regelmäßigen Schaumstoffstruktur verhindern. Ein ähnliches Verfahren mit den gleichen Nachteilen wird in EP-A-581696 beschrieben.

### 6. Pyrolyse von Polymer-Schaumstoffen

[0013] Diese wird z. B. von ZHOU Jia-hong, XUE Kuan-hong, XU Shi-min, SUN Dong-mei, & GU Wei-jin (2000) in Chinese Journal of Power Sources 24 (3), 157-158, 177 benutzt. Die Struktur von Kohlenstoff-Schaumstoffen aus Polyurethan-Schaumstoff, wie er von den Autoren verwendet wird, weist jedoch Inhomogenitäten z. B. in Form von Rissen oder Verdichtungen auf, die u. a. die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Derartige ungünstige Strukturen werden auch bei der bisher bekannten direkten Pyrolyse anderer Polymerschaumstoffe erhalten.

[0014] Die Strukturen aller bekannten Kohlenstoff-Schaumstoffe weisen damit Mängel auf, die Eigenschaftsminderungen, d. h. je nach Herstellungsverfahren beispielsweise Festigkeitsminderungen oder zu hohe Strömungswiderstände zur Folge haben.

[0015] Außerdem sind die Herstellungsverfahren vorwiegend sehr umständlich und damit kostenintensiv. Die umständliche Herstellung bezieht sich auf die zu Kohlenstoff-Schaumstoff umzuwandelnden organischen Materialien vor der Pyrolyse und zum Teil auch auf den Pyrolyseschritt selbst.

[0016] Es bestand damit die Aufgabe, einen Kohlenstoff-Schaumstoff mit einer verbesserten Schaumstoffstruktur herzustellen. Ein im Vergleich zum Stand der Technik weniger aufwändiges Verfahren zur Herstellung des Kohlenstoff-Schaumstoffes war ebenfalls Bestandteil der Aufgabe.

[0017] Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, dass durch Pyrolyse von Kunststoff-Schaumstoffen, die mindestens 30 Masse-% eines Polymermaterials mit einem Stickstoffgehalt über 6 Masse-% enthalten und eine Porosität zwischen 20% und 99% sowie eine Offenzelligkeit über 1% aufweisen, ein mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehender Schaumstoff hergestellt wurde. Dieser vorwiegend aus Kohlenstoff bestehender Schaumstoff wies eine mittlere Zell-

größe über 30 µm, eine Porosität zwischen 35% und 99,7% sowie eine Offenporigkeit über 90% auf und besaß Zellstege, die im Querschnitt ein Dreieck mit nach innen gekrümmten Seiten aufwiesen, wobei im Inneren der Querschnittsfläche die Summe der einen Hohlraum anzeigenden Flächen kleiner als 5% der Gesamtsumme der Querschnittsfläche der Zellstege war.

- 5 **[0018]** Gegenstände der Erfindung sind somit ein mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehender Schaumstoff mit einer mittleren Zellgröße über 30 µm, einer Porosität zwischen 35% und 99,7%, einer Offenporigkeit über 90% und mit Zellstegen, die im Querschnitt ein Dreieck mit nach innen gekrümmten Seiten aufwiesen, wobei im Inneren der Querschnittsfläche die Summe der einen Hohlraum anzeigenden Flächen kleiner als 5% der Gesamtsumme der Querschnittsfläche der Zellstege ist, sowie die Verwendung solcher vorwiegend aus Kohlenstoff bestehenden Schaumstoffmaterialien für elektrische und elektrochemische Anwendungen, als Filter- und Wärmedämmmaterial, als Träger- und Speicherma-

10 **[0019]** Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehenden Schaumstoffes durch Pyrolyse von Kunststoff-Schaumstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe mindestens 30 Masse-% eines Polymermaterials mit einem Stickstoffgehalt über 6 Masse-% enthalten und eine Porosität zwischen 20% und 99% sowie eine Offenporigkeit über 1% aufweisen.

15 **[0020]** Der erfindungsgemäße, überwiegend aus Kohlenstoff bestehende Schaumstoff enthält mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 99,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%, Kohlenstoff. Seine mittlere Zellgröße liegt über 30 µm, vorzugsweise über 50 µm, und seine Porosität beträgt 35% bis 99,7%, bevorzugt 60% bis 98%, besonders bevorzugt 70% bis 97%. Der Schaumstoff weist eine Offenporigkeit von über 90%, bevorzugt über 93%, auf.

- 20 **[0021]** Dabei weist die Mehrzahl der Zellstege des Schaumkörpers einen Querschnitt auf, der als ein Dreieck mit nach innen gekrümmten Seiten beschrieben werden kann, wobei im Inneren der Querschnittsfläche die Summe der einen Hohlraum anzeigenden Flächen kleiner als 5%, vorzugsweise kleiner als 2% und insbesondere kleiner als 1%, der Gesamtsumme der Querschnittsfläche der Zellstege ist.

25 **[0022]** Das bedeutet, dass die Zellstege praktisch eine kompakte Struktur aufweisen. Das kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass vorteilhafterweise keine einen Hohlraum anzeigende Flächen mit Abmessungen über 1 µm, besonders bevorzugt keine über 500 nm auftreten. Solche Hohlräume treten in der Mehrzahl der Stege nicht auf und sind als zufällige Abweichungen von einer an sich kompakten Stegstruktur anzusehen. Die Zellstege sind vorteilhafterweise ohne Inhomogenitäten, d. h. ohne Risse und Lunker im gesamten Kohlenstoff-Schaumkörper.

- 30 **[0023]** Der Schaumstoff weist weiterhin einen Wasserstoffgehalt von vorzugsweise unter 3 Masse-%, insbesondere unter 2 Masse-%, und einen Stickstoffgehalt von vorzugsweise über 0,01 Masse-%, bevorzugt über 0,05 Masse-%, in besonderen Fällen über 1 Masse-%, auf.

**[0024]** Das Gerüstmaterial des Schaumstoffes besitzt vorzugsweise eine Dichte von 1,3 bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 1,4 bis 2,0 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte wird beispielsweise variiert durch die Menge des verwendeten Kunststoff-Schaumstoffes, diese wiederum in bekannter Weise durch die Menge des verwendeten Treibmittels und die Verdichtung in einem Formwerkzeug.

- 35 **[0025]** Das Gerüstmaterial des Schaumstoffes kann elektrische Leitfähigkeiten von 10<sup>-10</sup> S/cm bis 1000 S/cm, vorzugsweise von 10<sup>-5</sup> S/cm bis 200 S/cm und besonders bevorzugt von 10<sup>-2</sup> S/cm bis 100 S/cm, aufweisen. Die Leitfähigkeit kann man durch Wahl der Pyrolysetemperatur einstellen. Beispielsweise entstehen bei Temperaturen um 500°C Kohlenstoff-Schaumstoffe extrem niedriger elektrischer Leitfähigkeit, bei Temperaturen um 2300°C aber Schaumstoffe hoher Leitfähigkeit, die mit wachsender Zeit der Temperaturbehandlung und durch Einarbeitung von Graphit in den Kunststoff-Schaumstoff vor der Pyrolyse noch weiter erhöht werden kann. Dazwischen kann man mittlere Leitfähigkeiten je nach Temperatur erhalten.

40 **[0026]** Dabei kann das Gerüstmaterial des Schaumstoffes röntgenkristallin oder röntgenamorph sein. Diese Kristallinität oder Nicht-Kristallinität kann man durch Wahl der Pyrolysetemperatur einstellen. Von etwa 500°C bis etwa 1200°C entstehen röntgenamorphe Kohlenstoff-Schaumstoffe, bei Temperaturen darüber Schaumstoffe mit parallel zur Temperatur steigender Röntgenkristallinität.

- 45 **[0027]** Das Gerüstmaterial des erfindungsgemäßen Schaumstoffes kann auch durch ein mit der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie gemessenes Signal zwischen 100 ppm und 200 ppm, das einen Flächen-Prozentsatz über 95 Prozent im Spektrum einnimmt, gekennzeichnet werden.

50 **[0028]** Die erfindungsgemäßen, mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehenden Schaumstoffe sind herstellbar durch Pyrolyse von Kunststoff-Schaumstoffen. Die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe enthalten dabei mindestens 30 Masse-% eines Polymermaterials mit einem Stickstoffgehalt über 6 Masse-%, bevorzugt über 8 Masse-% und besonders bevorzugt über 9 Masse-%, und einer Porosität zwischen 20% und 99% sowie einer Offenporigkeit über 1%, bevorzugt über 30% und besonders bevorzugt über 70%.

- 55 **[0029]** Solche Polymermaterialien sind vorzugsweise solche, die Harnstoff-Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze oder polymere Isocyanataddukte sind oder enthalten.

**[0030]** Die eingesetzten Harnstoff-Formaldehydharze und Melamin-Formaldehydharze werden nach bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellt. Ein Beispiel für derartige Schaumstoffe ist der Melamin-Formaldehyd-Schaumstoff Basotect® der BASF Aktiengesellschaft.

- 60 **[0031]** Als Polymermaterialien werden besonders bevorzugt eingesetzt solche, die polymere Isocyanataddukte enthalten. Diese polymeren Isocyanataddukte enthalten vorteilhafterweise Polyisocyanuratstrukturen, die charakterisiert werden durch ein relatives Verhältnis  $E_v$  der Extinktion der nach Präparation mit der Kaliumbromid-Pressstechnik registrierten Isocyanurat-Bande im mittleren Infrarotbereich um 1410 cm<sup>-1</sup> zur Extinktion der Aromaten-Bande um 1600 cm<sup>-1</sup> von größer 1,5. Vorzugsweise werden Schaumstoffe mit Werten über 3, besonders bevorzugt über 4,5, verwendet. Die angegebenen Wellenzahlen von 1410 cm<sup>-1</sup> für die Isocyanurat- und 1600 cm<sup>-1</sup> für die Aromatenstruktur sind die Werte der Lage der Maxima der Banden. Diese Werte können, wie dem Fachmann bekannt, durch die Präparation der Probe und durch das Substitutionsmuster um jeweils  $\pm 20$  cm<sup>-1</sup> schwanken. Mit den Ausdrücken "Isocyanurat-Bande im mittleren Infrarotbereich um 1410 cm<sup>-1</sup>" bzw. "Aromaten-Bande um 1600 cm<sup>-1</sup>" soll diese Schwankung mit gemeint sein.

[0032] Die polymeren Isocyanataddukte werden auf übliche Art und Weise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit sich selbst, wasserstoffaktive Gruppen enthaltenden Verbindungen oder weiteren mit Isocyanat reagierenden Verbindungen unter Verwendung von Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen hergestellt.

[0033] Als Polyisocyanate werden beispielsweise Isomere des Toluylendiisocyanates, bevorzugt Isomere des Diphenylmethandiisocyanates, besonders bevorzugt ein Gemisch aus Isomeren des Diphenylmethandiisocyanates und Polyphenyl-Polyisocyanaten verschiedenen Kondensationsgrades eingesetzt.

[0034] Einsetzbar sind auch andere in der Polyurethanchemie übliche Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in WO 00/11059 beschrieben sind.

[0035] Als wasserstoffaktive Gruppen enthaltende Verbindungen werden insbesondere hydroxylgruppenhaltige Polymerisationsprodukte einer Molmasse größer 500 g/mol, vorzugsweise größer 1000 g/mol und besonders bevorzugt größer 2000 g/mol, und einer Funktionalität größer 1, vorzugsweise größer 2, eingesetzt.

[0036] Vorteilhafterweise verwendet man Verbindungen mit Etherstrukturen, die bevorzugt durch Polymerisation von Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, und Startersubstanzen mit wasserstoffaktiven Gruppen erhalten werden.

[0037] Vorteilhafterweise kommen als wasserstoffaktive Verbindungen weiterhin Polyesterole auf der Basis von aromatischen Polycarbonsäuren und mehrfunktionellen Alkoholen, bevorzugt aromatischen Esterstrukturen, zur Anwendung.

[0038] Als wasserstoffaktive Gruppen enthaltende Verbindungen kommen auch noch weitere entsprechende Stoffe, wie sie in der Fach- und Patentliteratur, beispielsweise in WO 00/11059 beschrieben sind, in Frage.

[0039] Neben den wasserstoffaktiven Verbindungen kann man auch weitere mit Isocyanat reagierende Verbindungen einsetzen. Derartige Verbindungen sind beispielsweise solche mit organischen Anhydridgruppen, die zu Imidstrukturen, und solche mit Epoxidgruppen, die zu Oxazolidinonstrukturen reagieren. Neben den Imid- und Oxazolidinonstrukturen müssen im Kunststoff-Schaumstoff die oben mit dem Verhältnis E beschriebenen Mindestmengen an Isocyanuratstrukturen vorhanden sein.

[0040] Die Umsetzung der Polyisocyanate und wasserstoffaktive Gruppen enthaltenden Verbindungen erfolgt im Beisein von Katalysatoren. Dafür werden die in der Polyurethanchemie üblichen Katalysatoren, wie sie beispielsweise in WO 00/11059 beschrieben sind, verwendet. Üblicherweise werden als Katalysatoren Alkalisalze, vorzugsweise Kaliumsalze und/oder Amine verwendet. Vorteilhafterweise wird erfindungsgemäß als Co-Katalysator mindestens eine Verbindung mit Kronenetherstrukturen, wie beispielsweise 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan ("18-Crown-6"), eingesetzt.

[0041] Neben den oben beschriebenen Polyisocyanaten, wasserstoffaktive Gruppen enthaltenden Verbindungen und Katalysatoren werden bei der Herstellung der polymeren Isocyanataddukte weitere Verbindungen, wie Stabilisatoren, Treibmittel und sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe, zugesetzt. Hierfür kommen die in der Polyurethanchemie üblichen Verbindungen, wie sie beispielsweise in WO 00/11059 beschrieben sind, in Frage. Vorteilhafterweise werden als Stabilisatoren siliziumorganische Verbindungen, insbesondere Polyethersiloxane, als Treibmittel Luft und/oder Stickstoff und/oder CO<sub>2</sub> und/oder Wasser und/oder verdampfbare organische Flüssigkeiten, wie beispielsweise n-Pentan, iso-Pentan und/oder Cyclopentan, eingesetzt. Vorteilhafterweise verwendet man das aus der Reaktion zwischen Wasser und Isocyanat entstehende CO<sub>2</sub> allein oder in Verbindung mit einem Pentan. Als sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe haben sich beispielsweise Stoffe niedriger Viskosität zur Verbesserung der Fließfähigkeit, die in das Polymer einreagieren, wie z. B. Triethylphosphat, Furfurylalkohol, oder die die Carbonisierung bei der anschließenden Pyrolyse begünstigen, wie z. B. Triethylphosphat, bewährt. Vorteilhafterweise werden Füllstoffe mit hohem Kohlenstoffgehalt, wie Ruß und/oder Graphit, mitverwendet.

[0042] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Schaumstoffe eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe besitzen eine Offenporigkeit von über 1%, bevorzugt über 30% und besonders bevorzugt über 70%. Vorteilhafterweise werden zur Erzeugung der gewünschten Offenporigkeit flüssige, höhermolekulare, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Polybutadien oder Polyoctenylene eingesetzt, wie es beispielsweise in DE-A-43 03 809 beschrieben ist.

[0043] Der Stickstoffgehalt der Kunststoff-Schaumstoffe beträgt über 6 Masse-%, bevorzugt über 8 Masse-% und besonders bevorzugt über 9 Masse-%. Er ergibt sich bei den Isocyanataddukten aus der MDI-Menge in der Rezeptur. Reines MDI hat 11,2 Masse-%. Bei den Harnstoff-Formaldehydharzen und den Melaminharzen liegen die Stickstoffgehalte bekanntermaßen immer über 6 Masse-%.

[0044] Die Porosität der eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe liegt zwischen 20% und 99%. Die Porosität ergibt sich aus der Dichte des Schaumstoffes und der Gerüstsubstanz. (Die Berechnung der Porosität ist in den Beispielen angegeben.)

[0045] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Schaumstoffe der Pyrolyse unterzogene Polymermasse besteht zu mindestens 30 Masse-%, vorzugsweise zu mindestens 50 Masse-% und besonders bevorzugt zu mindestens 70 Masse-%, aus den oben beschriebenen Kunststoff-Schaumstoffen. Als weitere Bestandteile werden der Masse vor der Pyrolyse weitere Polymermaterialien und/oder beispielsweise Füllstoffe zugegeben. Solche Füllstoffe sind vorzugsweise solche, die bei der Pyrolyse Kohlenstoff ergeben, wie z. B. Pech oder Kohlenstoff in Form von Graphit. Gute Ergebnisse erzielt man durch Mitverwendung von Phenolharzen durch Einmischen von noch nicht ausgehärteten Phenolharzkomponenten in eine oder mehrere Komponenten.

[0046] Die Pyrolyse der Kunststoff-Schaumstoffe erfolgt durch Erhitzen von Raumtemperatur auf über 500°C, bevorzugt über 800°C, in besonderen Fällen bis zu 3000°C.

[0047] Das Erhitzen wird vorzugsweise in Stickstoff- und/oder Edelgasatmosphäre, bei über 1700°C bevorzugt in Edelgasatmosphäre, durchgeführt, gegebenenfalls bei teilweiser Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Kohlendioxid. Die Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Kohlendioxid erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200°C, bevorzugt von 150°C bis 600°C, besonders bevorzugt zwischen 250°C und 450°C.

[0048] Erfindungsgemäß erfolgt das Erhitzen vorteilhafterweise mit Heizraten von 0,05 K/Minute bis 10 K/Minute, bevorzugt von 1 K/Minute bis 8 K/Minute. Während der Pyrolyse werden die Gasströme in einer Geschwindigkeit von

0,1 Liter pro Stunde bis 10 Liter pro Minute durchgeleitet.

[0049] In einer vorzugsweisen Verfahrensvariante wird die maximale Pyrolysetemperatur 5 Minuten bis 2 Tage lang gehalten.

[0050] Das Abkühlen erfolgt vorzugsweise mit Kühlraten von 0,05 K/Minute bis 40 K/Minute, bevorzugt 15 bis 25 K/Minute, auf Raumtemperatur.

[0051] Möglich ist auch eine Schock-Abkühlung von maximal 1700°C auf Raumtemperatur durch Einbringen des heißen Kohlenstoff-Schaumstoffes in eine Umgebung mit Raumtemperatur um 20°C bis 25°C.

[0052] Weiterhin vorteilhaft ist eine Unterbrechung der Aufheizung und Kühlung durch Konstanthalten der Temperatur auf sogenannten "Rampen" über 5 Minuten bis 8 Tage.

[0053] Die erfindungsgemäßen vorwiegend aus Kohlenstoff zusammengesetzten Schaumstoffe eignen sich für elektrische und elektrochemische Anwendungen, als Filter- und Wärmedämmmaterial, als Träger- und Speichermaterial und als Ausgangsstoff für weitere Umsetzungen sowie für weitere Anwendungen von Kohlenstoff-Schaumstoffen.

[0054] Vorteilhaft eingesetzt werden kann er beispielsweise als Elektrodenmaterial in Batterien, für die elektrochemische Synthese, für elektrochemische Sensoren, z. B. Enzymelektroden und für Kondensatoren hoher Kapazität, als Filtermaterial für flüssige Metalle, z. B. Kupfer, als Wärmeübertragungsmatrix, als Säulenmaterial in der Chromatographie, als Ausgangsmaterial für die Umsetzung mit Silizium zu Siliziumcarbidkörpern, z. B. für Hochleistungsfriktionsmaterialien oder Siliziumcarbid-Schaumstoffen, oder für die Umsetzung mit weiterem Kohlenstoff zu Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbunden, als Wärmedämmmaterial für hohe Temperaturen, als Katalysatorträger, als Hitzeschildmaterial und als Gasspeichermedium.

[0055] Die vorliegende Erfindung soll anhand der angeführten Beispiele erläutert werden, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

### Beispiele

I. Eingesetzte Rohstoffe zur Herstellung der Kunststoff-Schaumstoffe auf Isocyanatbasis

#### 1. Isocyanate

##### Isocyanat 1

[0056] Polyisocyanat Lupranat® M 20 (BASF), ein Gemisch aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 31,7 Gew.-% und einer Viskosität von 209 mPa · s bei 25°C.

##### Isocyanat 2

[0057] Polyisocyanat Lupranat M 50 (BASF), ein Gemisch aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-% und einer Viskosität von 550 mPa · s bei 25°C.

##### Isocyanat 3

[0058] Polyisocyanat Lupranat® M 70 (BASF), ein Gemisch aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 31 Gew.-% und einer Viskosität von 750 mPa · s bei 25°C.

##### Isocyanat 4

[0059] Modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat Lupranat® MI (BASF) mit einem Gehalt an 4,4'-Isomer von 48 Gew.-%.

#### 2. Hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit Esterstrukturen und Etherstrukturen, sogenannte Polyole

##### 2.1. Polyesterole

###### Polyol 1a

[0060] Polyesteralkohol, hergestellt aus Adipinsäure/Phthalsäureanhydrid/Ölsäure im molaren Verhältnis 1 : 2 : 1 mit 1,1,1-Trimethylolpropan zu einem Zahlenmittel der Molmasse von 530 g/mol, Hydroxylzahl 385 mg KOH/g, Viskosität bei 75°C 1370 mPa · s, mittlere Funktionalität 3,7.

###### Polyol 1b

[0061] Polyesteralkohol, hergestellt aus Phthalsäureanhydrid und einem Gemisch aus Diethylenglykol und Monoethylenglykol im Molverhältnis 10 : 1. Hydroxylzahl 240 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C 25 000 mPa · s, mittlere Molmasse 470 g/mol.

## 2.2. Polyetherole

## Polyol 2a

[0062] Polyetheralkohol, hergestellt aus Glycerol als Starter mit Propylenoxid als erstem Block und Ethylenoxid als Endblock mit einer Hydroxylzahl von 35 mg KOH/g und einer Viskosität von 850 mPa · s bei 25°C. Das Masseverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid beträgt 6,4. Die mittlere Molmasse hat einen Wert von 4350 g/mol, die mittlere Funktionalität liegt bei 2,7.

## Polyol 2b

[0063] Polyetheralkohol, hergestellt aus Trimethylolpropan als Starter mit Propylenoxid als erstem Block und Ethylenoxid als Endblock mit einer Hydroxylzahl von 26,5 mg KOH/g und einer Viskosität von 1225 mPa · s bei 25°C. Das Masseverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid beträgt 3,7. Die mittlere Molmasse hat einen Wert von 5270 g/mol. Die mittlere Funktionalität liegt bei 2,5.

## Polyol 2c

[0064] Polyetheralkohol, hergestellt aus Glycerol als Starter mit Propylenoxid als erstem Block und Ethylenoxid als Endblock mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g und einer Viskosität von 1130 mPa · s bei 25°C. Das Masseverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid beträgt 6,0. Die mittlere Molmasse hat einen Wert von 5380 g/mol. Die mittlere Funktionalität liegt bei 2,7.

## Polyol 2d

[0065] Polyetheralkohol, hergestellt aus Propylenglykol als Starter mit Propylenoxid, einer Hydroxylzahl von 55 mg KOH/g und einer Viskosität von 325 mPa · s bei 25°C. Die mittlere Molmasse hat einen Wert von 1965 g/mol. Die mittlere Funktionalität liegt bei 1,9.

## Polyol 2e

[0066] Polyetheralkohol, hergestellt aus Propylenglykol als Starter mit Propylenoxid als erstem Block und Ethylenoxid als Endblock, einer Hydroxylzahl von 29 mg KOH/g und einer Viskosität von 780 mPa · s bei 25°C. Das Masseverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid beträgt 4,4. Die mittlere Molmasse hat einen Wert von 3400 g/mol. Die mittlere Funktionalität liegt bei 1,8.

## Polyol 2f

[0067] Polyetheralkohol, hergestellt aus Glycerol als Starter mit Ethylenoxid als erstem Block, Propylenoxid als zweitem Block und Ethylenoxid als Endblock, einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g und einer Viskosität von 950 mPa · s bei 25°C. Das Masseverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid beträgt 0,35. Die mittlere Molmasse hat einen Wert von 3540 g/mol. Die mittlere Funktionalität liegt bei 2,7.

## II. Herstellung der Kunststoff-Schaumstoffe mit Isocyanuratstrukturen (Tabellen 1a und 1b)

## Becherverschäumung

[0068] A-Komponente: Gemisch aus Polyolen, Katalysatoren, Stabilisatoren und Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren Zusatzkomponenten. B-Komponente: Polyisocyanat oder Gemisch aus Polyisocyanaten. A- und B-Komponente wurden auf 20°C +/- 0,5 K temperiert. Insgesamt 78 g der A- und B-Komponenten wurden in einen Pappbecher mit ca. 660 ml Rauminhalt 10 Sekunden mit einem Laborrührwerk (Drehzahl von 1750 Umdrehungen/min), versehen mit einem Rührorgan der Fa. Vollrath (Durchmesser 65 mm), vermischt. Das Verhältnis von A zu B entsprach dem der jeweiligen Formulierung. Am aufsteigenden Schaum wurden Start-, Steig- und Abbindezeit, vom ausgehärteten Schaum die Rohdichte, in den Tabellen auch als Dichte bezeichnet, gemessen.

[0069] Die Porosität errechnet sich aus der Rohdichte des Schaumstoffes  $D_s$  in kg/m<sup>3</sup> und der Dichte des Polymermaterials von 1250 kg/m<sup>3</sup>:

$$\text{Porosität in \%} = [1 - D_s/1250] \cdot 100$$

[0070] Die Offenelligkeit wurde nach ASTM D 2856-87, Methode C, ermittelt.

[0071] Der Polyisocyanuratgehalt wird durch die Messung des Verhältnisses der Extinktion der Bande um 1410 cm<sup>-1</sup> (Isocyanurat) zur Bande um 1600 cm<sup>-1</sup> (Aromat) im mittleren Infrarotbereich an einer mit der Kaliumbromid-Pressetechnik präparierten pulverisierten Probe charakterisiert und als "Ev(PIR)" angegeben.

[0072] Der Stickstoffgehalt wird aus der Formulierung errechnet und stimmt mit dem durch Elementaranalyse ermittelten Wert überein.

# DE 101 56 132 A 1

Tabelle 1a

Formulierungen zur Herstellung der Kunststoff-Schaumstoffe auf Isocyanatbasis

Angaben als Masseteile.

B = Becherverschäumung.

M = Maschinenverschäumung.

Bedingungen Maschinenversuch: Austrag gesamt 15,00 kg/min,

Bandgeschwindigkeit 4,1 m/min.

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	B	M	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Polyol 1a	31,0	31,0	-	31,0	25,6	25,6	25,6	-	-	17,0	31,0	25,0	23,0
Polyol 1b	-	-	31,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyol 2a	45,0	45,0	-	-	31,6	31,6	31,6	30,0	2,00	33,1	45,0	31,0	38,0
Polyol 2b	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyol 2c	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyol 2d	-	-	-	10,0	-	-	-	-	16,0	-	-	-	-
Polyol 2e	-	-	45,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyol 2f	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dipropylenglykol	18,0	18,0	18,0	18,0	16,7	16,7	-	15,0	-	17,0	5,3	10,0	5,0
Tegostab® B8461 1)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,3	1,3	1,3	1,3	-	1,6	1,5	1,3	2,0
Tegostab® B8409 1)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,3	1,3	1,3	1,3	-	1,6	1,5	1,3	2,0
DC 198, Fa. Air Products	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-	-	-	0,6
Wasser / Glycerol/ Dipropylenglykol 2)	3,00	3,00	3,00	3,00	-	-	-	-	-	-	3,00	-	3,00
Wasser	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4	0,4	1,50	0,1	-	0,8	0,4
Kaliumacetat/ Monoethylen- glykol 3)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	1,00	10,0	5,0	5,0	5,0
Triazin 4)	0,50	0,50	0,50	0,50	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-
Diamin 5)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-
Triamin 6)	-	-	-	-	0,30	0,30	0,30	-	-	0,4	-	-	-
Bis-(dimethyl- aminoethyl)ether 70 % ig in Dipropylenglykol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,50	-	-	-	-
Orthegol 501 7)	-	-	-	-	1,00	1,00	1,00	2,00	-	-	-	2,0	4,0
Phthalsäure- anhydrid	-	-	-	-	-	-	33,5	25,0	-	-	20,0	20,0	20,0
Epikote 828 8)	-	-	-	-	-	-	-	20,0	-	-	-	-	-



Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Resiplast 009.00, Fa. Vianova Resins GmbH&Co.KG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0	-	-	-
Flammruß	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-
n-Pentan	12,0	12,0	12,0	12,0	-	-	-	-	-	-	12,0	-	-
Cyclopentan	-	-	-	-	15,0	15,6	-	-	-	-	-	8,0	-
Pech <sup>9)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0	-
Graphit <sup>10)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50,0

- 1) Th. Goldschmidt AG.
- 2) Zusammensetzung in Masseteilen (Tle.): 120 Tle. Wasser, 62 Tle. Dipropylenglykol, 18 Tle. Glycerol.
- 3) Zusammensetzung in Masseteilen (Tle.): 54 Tle. Monoethylen-glykol, 46 Tle. Kaliumacetat.
- 4) 1,3,5-Tris(3-dimethylaminopropyl)-hexahydro-s-triazin.
- 5) 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, 33 %ig in Dipropylenglykol.
- 6) N,N,N,N,N-Pentamethyldiethylentriamin.
- 7) Flüssige höhermolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach DE 4303809, Th. Goldschmidt AG.
- 8) Deutsche Shell Chemie.
- 9) AR MP-H Naphthalen-Homopolymer, Fa. Mitsubishi Gas Chemical.
- 10) Blähgraphit "NORD-MIN 249", Fa. Nordmann, Rassmann GmbH & Co.

[0073] Die Feinzelligkeit wurde lichtmikroskopisch gemessen und mit "grobzellig" (GZ), "feinzellig" (FZ) und "sehr feinzellig" (SFZ) eingeschätzt. Der Zelldurchmesser für "GZ" lag über 500 µm, für "FZ" zwischen 250 µm und 500 µm und für "SFZ" zwischen 30 µm und 250 µm.

[0074] Die Vermischung der Komponenten erfolgte in einem Fall kontinuierlich mit der Hochdruck-Schäummaschine PUROMAT® HD 30 der Fa. ELASTOGRAN und anschließendes Auftragen über eine Gießharke auf ein Doppel-Transportband. Dieses Verfahren wird z. B. von R. Wiedermann und R. Zöllner auf den Seiten 272-273 im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, herausgegeben von G. Oertel im Hanser Verlag, München, Wien, 1993, beschrieben.

Formulierungen zur Herstellung der Kunststoff-Schaumstoffe auf Isocyanatbasis

5 GZ = grobzellig, FZ = feinzellig, SFZ = sehr feinzellig.

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Isocyanat 1	—	—	395	—	—	—	—	—	16,5	—	—	—	—
Isocyanat 2	—	—	—	441	310	620	372	365	—	780	412	438	352
Isocyanat 3	441	441	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Isocyanat 4	—	—	—	—	—	—	—	—	66,0	—	—	—	—
Startzeit in s	17	17	20	24	14	20	12	15	4	19	14	15	13
Abbindezeit in s	26	26	31	35	27	58	42	40	32	52	96	57	56
Steigzeit in s	40	40	48	60	40	78	132	74	36	73	180	82	150
Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>	68	75	65	66	72	145	175	185	81	406	50	110	170
Porosität in %	95	94	95	95	94	88	86	85	94	68	96	91	86
Offenzelligkeit in %	13	12	15	16	99	82	45	74	100	10,2	—	52	73
Stickstoffgehalt in %	8,8	8,8	8,6	8,8	8,2	9,7	8,8	8,8	6,1	10,0	8,6	8,7	7,9
Schaumstruktur	SFZ	SFZ	FZ	FZ	SFZ	SFZ	FZ	FZ	GZ	FZ	FZ	FZ	FZ
Ev(PIR)	5,32	5,18	4,78	4,56	5,08	6,82	9,49	7,00	3,85	5,59	2,30	2,08	6,93

## III. Herstellung der Kohlenstoff-Schaumstoffe

## Zur Charakterisierung der Kohlenstoff-Schaumstoffe

Messung der Rohdichte analog zu den Kunststoff-Schaumstoffen.

Messung der Dichte der Gerüstsubstanz zur Berechnung der Porosität mittels Pyknometer.

Offenzelligkeit nach ASTM D 2856-87, Methode C.

45 [0075] Die Feinzelligkeit wurde lichtmikroskopisch gemessen (Methode ASTM D 3576-77) und mit "grobzellig" (GZ), "feinzellig" (FZ) und "sehr feinzellig" (SFZ) eingeschätzt. Der Zelldurchmesser für "GZ" lag über 500 µm, für "FZ" zwischen 250 µm und 500 µm und für "SFZ" zwischen 30 µm und 250 µm.

[0076] Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt: Elementaranalyse.

50 [0077] Elektrische Leitfähigkeit des Gerüstmaterials: Verpressen des pulverisierten Materials bei 500 bar und anschließende Messung bei 23°C.

[0078] Druckfestigkeit an Prüfkörpern 1 cm × 1 cm × 1 cm in Anlehnung an DIN 53 421.

[0079] Beurteilung der Zellstegquerschnitte: Rasterelektronenmikroskopie.

## Beispiel 14

55 [0080] Aus dem Kunststoff-Schaumstoff auf Isocyanatbasis Nr. 2 nach Tab. 1 wurden Körper der Abmessungen 6 cm × 3,5 cm × 3,5 cm einer Masse von 5,11 g herausgesägt und in den Modul-Rohröfen Typ GTF 12/50/546/E2408 CP der Firma Carbolite® GmbH in die Mitte eines Quarzglasrohres mit einem Innendurchmesser von 55 mm und einer Länge von 1100 mm positioniert. Während des gesamten Versuches wurde ein Stickstoffstrom von 5 l/min durch das Rohr geleitet. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf 600°C erhitzt, eine Stunde bei der Maximaltemperatur T<sub>max</sub> von 600°C belassen und mit 20 K/min auf 30°C abgekühlt.

60 [0081] Es entstand ein rissfreier homogener Kohlenstoff-Schaumstoff der Masse 1,52 g, d. h. einer Ausbeute an Kohlenstoff-Schaumstoff von 29,7%. Die Dichte des Kohlenstoff-Schaumstoffes lag bei 106 kg/m<sup>3</sup>. Der Kohlenstoff-Gehalt lag bei 78,3 Gew.-%, der Stickstoff-Gehalt bei 9,8 Gew.-% und der Wasserstoff-Gehalt bei 2,7 Gew.-%. Die Dichte des Gerüstmaterials betrug 1,4 g/cm<sup>3</sup>, die Porosität 92,4%, die Offenzelligkeit 93%, die elektrische Leitfähigkeit des Gerüstmaterials ca. 10<sup>-8</sup> S/cm. Die Schaumstege wiesen überwiegend einen Querschnitt in der Form eines Dreiecks mit nach innen gewölbten Seiten ohne Hohlraum auf. Der Kohlenstoff-Schaumstoff hatte eine Druckfestigkeit von 0,4 N/mm<sup>2</sup>. Die Druckfestigkeit liegt über den Werten von Kohlenstoff-Schaumstoffen mit nicht erfindungsgemäßen offenzelligen

## Strukturen.

## Beispiel 15

[0082] Aus dem Kunststoff-Schaumstoff auf Isocyanatbasis Nr. 2 nach Tab. 1 wurden Körper der Abmessungen 6 cm × 3,5 cm × 3,5 cm und einer Masse von 5,11 g herausgesägt und in den Modul-Rohröfen Typ GTF 12/50/546/E2408 CP der Firma Carbolite® GmbH in die Mitte eines Quarzglasrohres mit einem Innendurchmesser von 55 mm und einer Länge von 1100 mm positioniert. Während des gesamten Versuches wurde ein Stickstoffstrom von 5 l/min durch das Rohr geleitet. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf 800°C erhitzt, eine Stunde bei der Maximaltemperatur Tmax von 800°C belassen und mit 20 K/min auf 30°C abgekühlt.

[0083] Es entstand ein rissfreier homogener Kohlenstoff-Schaumstoff der Masse 1,41 g, d. h. einer Kohlenstoff-Ausbeute von 27,6%. Die Dichte des Kohlenstoff-Schaumstoffes lag bei 102 kg/m<sup>3</sup>, der Kohlenstoff-Gehalt bei 80,5 Gew.%, der Stickstoff-Gehalt bei 6,6 Gew.-% und der Wasserstoff-Gehalt bei 1,8%. Die Dichte des Gerüstmaterials betrug 1,6 g/cm<sup>3</sup>, die Porosität 93,6%, die Offenelligkeit 95%, die elektrische Leitfähigkeit des Gerüstmaterials 1,8 S/cm. Im Festkörper NMR-Spektrum ergab das Gerüstmaterial nur ein Signal zwischen 100 ppm und 200 ppm, das heißt, das Gerüstmaterial bestand nur aus Kohlenstoff mit sp<sup>2</sup> Struktur. Mit der Röntgenweitwinkelstreuung wurden für das Gerüstmaterial keine kristallinen peaks beobachtet. Die mittels Lichtmikroskopie ermittelte mittlere Zellgröße lag bei 70 µm. Die Schaumstege wiesen in der Mehrzahl einen Querschnitt in der Form eines Dreiecks mit nach innen gewölbten Seiten ohne Hohlraum auf.

[0084] Fig. 1 zeigt einen typischen Querschnitt des Kohlenstoff-Schaumstoffes nach Beispiel 2 im Rasterelektronenmikroskop. Dieser Querschnitt weist keine einen Hohlraum anzeigende Flächen mit Abmessungen über 200 nm auf.

[0085] Der Kohlenstoff-Schaumstoff hatte eine Druckfestigkeit von 0,6 N/mm<sup>2</sup>. Die Druckfestigkeit lag über den Werten von Kohlenstoff-Schaumstoffen mit anderen offenzelligen Schaumstoff-Strukturen. Aoki, Y. & Mc Enaney, B. geben in (1995) British Ceramic Transactions, 94, 133-37, für einen nicht erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Schaumstoff der gleichen Dichte nur eine Druckfestigkeit von 0,2 N/mm<sup>2</sup> an. Marek, R. W. & Yudichak, W. T. geben für einen Schaumstoff ähnlicher Struktur der Dichte 90 kg/m<sup>3</sup> in US-A-3,922,334 eine Druckfestigkeit von 0,22 N/mm<sup>2</sup> (31,2 psi) an. Rechnet man mit dem Faktor [(102/90)<sup>1,5</sup> = 1,207] auf die Dichte 1202 kg/m<sup>3</sup> um, erhält man mit 0,27 N/mm<sup>2</sup> ebenfalls einen Wert, der weit unter dem Druckfestigkeitswert des Schaumstoffes mit der erfindungsgemäßen Struktur liegt. Der Umrechnungsfaktor für die Druckfestigkeit bei etwas veränderter Dichte ergibt sich für offenzellige spröde Schaumstoffe nach Gibson, L. J. und Ashby, M. F. in: Cellular solids - Structure and properties, Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> Edition, 1997, Seite 211.

[0086] Der Kohlenstoff-Schaumstoff aus dem Kunststoff-Schaumstoff Nr. 1 in Tabelle 1a, der sich von Kunststoff-Schaumstoff Nr. 2 in Tabelle 1a nur durch die Art der Verschäumung unterscheidet, ergab bei gleichen Pyrolysebedingungen bis auf etwas größere Zellen um 110 µm vergleichbare Resultate. Das gilt auch für die bei gleichen Pyrolysebedingungen aus den Kunststoff-Schaumstoffen Nr. 3 und Nr. 4 hergestellten Kohlenstoff-Schaumstoffe.

## Beispiel 16

[0087] Ausheizung bis 1000°C analog zu den Beispielen 14 und 15, Einzelheiten siehe Tabelle 2.

## Beispiel 17

[0088] Ausheizung bis 1700°C analog zu den Beispielen 14 und 15, Einzelheiten siehe Tabelle 2. Mit der Röntgenweitwinkelstreuung wurden für das Gerüstmaterial kristalline peaks beobachtet.

## Beispiel 18

[0089] Hier wurde für den erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Schaumstoff eine Druckfestigkeit von 1,12 N/mm<sup>2</sup> für eine Rohdichte von 165 kg/m<sup>3</sup> ermittelt. Aoki, Y. & Mc Enaney, B. geben in (1995), British Ceramic Transactions, 94, 133-37, für einen offenzelligen Kohlenstoff-Schaumstoff gleicher Dichte mit nicht erfindungsgemäßer Struktur einen Wert von nur 0,41 N/mm<sup>2</sup> an.

## Beispiel 19

[0090] Ein erhöhter Stickstoffgehalt und ein erhöhter Isocyanatgehalt des Kunststoff-Schaumstoffes auf Basis von Isocyanataddukten sowie eine Rampe im Ausheizregime bei 200°C bewirkten eine höhere Ausbeute an Kohlenstoff-Schaumstoff. Die Druckfestigkeit betrug 1,0 N/mm<sup>2</sup> bei 189 kg/m<sup>3</sup>. Aoki, Y. & Mc Enaney, B. geben in (1995). British Ceramic Transactions, 94, 133-37 für einen offenzelligen Kohlenstoff-Schaumstoff gleicher Dichte mit nicht erfindungsgemäßer Struktur einen Wert von nur 0,50 N/mm<sup>2</sup> an.

## Beispiel 20

[0091] Das Begasen mit Luft anstelle von Stickstoff zwischen 250°C und 450°C und der Einsatz von Phthalsäureanhydrid führten zu einer weiteren Erhöhung der Ausbeute an Kohlenstoff-Schaumstoff.

## Beispiel 21

[0092] Ein Beispiel für die Mitnutzung von Epoxidstrukturen für die Synthese des Kunststoff-Schaumstoffes als Basis.

für den Kohlenstoff-Schaumstoff.

Beispiel 22

- 5 [0093] Ein Beispiel für einen erfindungsgemäßen grobzelligen Kohlenstoff-Schaumstoff mit Zellgrößen über 500 µm bei hoher Offenzelligkeit.

Beispiel 23

- 10 [0094] Ein Beispiel für die Mitnutzung von Phenolharz und den Einsatz von Flammruß für die Synthese des Kunststoff-Schaumstoffes als Basis für den Kohlenstoff-Schaumstoff.

Beispiel 24

- 15 [0095] Ein Beispiel für den Einsatz von Phthalsäureanhydrid zur Senkung des Masseverlustes bei der Pyrolyse.  
 [0096] Aus dem Kunststoff-Schaumstoff auf Isocyanatbasis Nr. 11 nach Tab. 1 wurden Körper der Abmessungen 5 cm × 3 cm × 1 cm einer Masse von 0,774 g herausgesägt und in dem Labor-Kammerofen Typ VMK-135-S (Kammervolumen 9,2 l) der Firma LINN HIGH THERM® GmbH mittig positioniert. Während des gesamten Versuches wurde ein Stickstoffstrom von 50 l/h (0,83 l/min) durch die Kammer geleitet. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K/min auf 300°C, dann mit einer Heizrate von 3 K/min auf 500°C und danach mit einer Heizrate von 5 K/min auf 800°C erhitzt, 10 Minuten bei der Maximaltemperatur  $T_{\max} = 800^{\circ}\text{C}$  belassen und mit 10 K/min auf 30°C abgekühlt.  
 20 [0097] Es entstand ein rissfreier homogener Kohlenstoff-Schaumstoff der Masse 0,398 g, d. h. einer Ausbeute an Kohlenstoff-Schaumstoff von 51,4%. Die Dichte des Kohlenstoff-Schaumstoffes betrug 46 kg/m<sup>3</sup>. Der Kohlenstoff-Gehalt lag bei 78,2 Masse-%, der Stickstoff-Gehalt bei 5,7 Masse-% und der Wasserstoff-Gehalt bei 2,0 Masse-%. Die Porosität betrug 97%.  
 25 [0098] Durch den Einsatz von Phthalsäureanhydrid wurde zur Senkung des Masseverlustes bei der Pyrolyse beigetragen. Die niedrige Heizrate zwischen 300 und 500°C wirkte sich positiv auf die Pyrolyse und die Qualität des C-Schaumstoffes aus.

30

Beispiel 25

- [0099] Ein Beispiel für den Einsatz von Pech zur Erhöhung der C-Ausbeute.  
 [0100] Aus dem Kunststoff-Schaumstoff auf Isocyanatbasis Nr. 12 nach Tab. 1 entstand in Anlehnung an Beispiel 20 und 21 durch teilweise Luftzufuhr im Temperaturbereich von 250 bis 450°C ein C-Schaumstoff mit einem reduzierten  
 35 Masseverlust gegenüber Stickstoffeinsatz.

Beispiel 26

- [0101] Ein Beispiel für den Einsatz von Graphit zur Erhöhung der C-Ausbeute.  
 40 [0102] Aus dem Kunststoff-Schaumstoff auf Isocyanatbasis Nr. 13 nach Tab. 1 wurde in Anlehnung an Beispiel 24 zusätzlich durch langsames Aufheizen im Temperaturbereich von 300 bis 500°C der Masseverlust des C-Schaumstoffes gesenkt.

Beispiel 27

- 45 [0103] Herstellung des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Schaumstoffes aus einem Melaminharz-Schaumstoff. Der verwendete Kunststoff-Schaumstoff Basotect® (BASF) hatte eine Rohdichte von 11 kg/m<sup>3</sup> und eine Offenzelligkeit von 100%.

50

55

60

65

Tabelle 2: Kohlenstoff-Schaumstoffe aus Kunststoffen auf Isocyanatbasis.

GZ = grobzellig, FZ = feinzellig, SFZ = sehr feinzellig (Definition siehe oben).

Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalte wurde durch Elementaranalyse ermittelt. Der Zellstegquerschnitt wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop beurteilt. Die Schaumstege wiesen bei allen Kohlenstoff-Schaumstoffen in der Mehrzahl einen Querschnitt in der Form eines Dreiecks mit nach innen gewölbten Seiten ohne Hohlraum auf.

Beispiele	14	15	16	17	18	19	20	21	22*)	23*)	24	25	26	27
Verwendeter Schaumstoff aus Tab. 1a	2	2	2	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	-
Ausheizen maximal 600°C	x				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ausheizen maximal 800°C		x												
Ausheizen maximal 1000°C			x											
Ausheizen maximal 1700°C				x										
Ausheizbedingungen:									N <sub>2</sub> *)	N <sub>2</sub> *)				
Gas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>						N <sub>2</sub>
Gas-Durchflußmenge (l/min)	5	5	5	5	4	5	3	3						5
Heizraten (K/min)	5	5	5	5	5	5	4	5						5
Haltezeiten bei T <sub>max</sub> (min)	60	60	60	60	30	60	60	60						5
Abkühlrate (K/min)	20	20	20	20	20	20	20	20						20
Besonderheiten	-	-	-	-	-	Rampe bei 200°C 30 min	Luft 250-450°C	Luft 250-450°C				Luft 250-450°C	Heizraten bis T <sub>max</sub>	-

Beispiele	14	15	16	17	18	19	20	21	22*)	23*)	24	25	26	27
Masseverlust in %	70,3	71,8	73,9	76,9	69,5	62,2	54,0	54,4	82,0	69,0	48,6	54,4	46,0	87,0
Rohdichte C-Schaum in kg/m <sup>3</sup>	106	102	103	96	165	189	173	155	-	-	46	88	115	7,9
Dichte Gerüstsubstanz in g/cm <sup>3</sup>	1,5	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6	1,6	-	-	-	-	-	-	1,5
Porosität in %	93	94	94	95	90	88	89	-	-	-	97	94	93	99,5
Offenzelligkeit in %	93	95	100	96	99	94	93	91	-	-	-	-	-	100
Druckfestigkeit in N/mm <sup>2</sup>	0,4	0,6	-	-	1,12	1,0	0,9	1,03	-	-	-	0,8	0,4	-
C-Gehalt in Masse-%	78,3	80,5	82,3	96,8	81,0	80,2	81,1	81,5	-	-	78,2	80,5	82,3	67,5
N-Gehalt in Masse-%	9,8	6,6	4,7	0,1	7,0	7,4	7,7	8,1	-	-	5,7	6,4	8,6	10,3
H-Gehalt in Masse-%	2,7	1,8	1,3	1,1	1,6	1,8	1,3	1,2	-	-	2,0	1,7	1,6	1,5
Schaumstruktur	SFZ	SFZ	SFZ	SFZ	SFZ	SFZ	FZ	FZ	GZ	FZ	FZ	FZ	FZ	SFZ
Elektrische Leitfähigkeit ** Gerüstmaterial in S/cm	ca. 10 <sup>-8</sup>	1,8	5,2	30	0,7	0,5	0,8	-	-	-	-	-	-	-
Kristallinität **	röntgen- amorph	-	-	röntgen kristal- lin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*) Ausheizen einer Kunststoff-Schaumstoff-Probe von 30 mg in einer Thermowaage TG 209 der Fa. Netzsch mit 1 Liter N<sub>2</sub>/Stunde. Einige Messungen waren wegen der kleinen Probekörper nicht durchführbar.

\*\*) Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur zu, ebenso der Grad der Röntgen-Kristallinität

1. Mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehender Schaumstoff mit einer mittleren Zellgröße über 30 µm, einer Porosität zwischen 35% und 99,7%, einer Offenporigkeit über 90% und mit Zellstegen, die im Querschnitt ein Dreieck mit nach innen gekrümmten Seiten aufweisen, wobei im Inneren der Querschnittsfläche die Summe der einen Hohlraum anzeigenden Flächen kleiner als 5% der Gesamtsumme der Querschnittsfläche der Zellstege ist. 5
2. Schaumstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Wasserstoffgehalt unter 3 Masse-% und einen Stickstoffgehalt über 0,01 Masse-% aufweist.
3. Schaumstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial des Schaumstoffes eine Dichte von 1,3 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup> aufweist. 10
4. Schaumstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial des Schaumstoffes elektrische Leitfähigkeiten von 10<sup>-10</sup> S/cm bis 1000 S/cm aufweist.
5. Schaumstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial des Schaumstoffes ein mit der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie gemessenes Signal zwischen 100 ppm und 200 ppm, das einen Flächen-Prozentsatz über 95 Prozent im Spektrum einnimmt, aufweist. 15
6. Schaumstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial des Schaumstoffes röntgenkristallin oder röntgenamorph sein kann.
7. Verfahren zur Herstellung eines mindestens zu 70 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehenden Schaumstoffes durch Pyrolyse von Kunststoff-Schaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe mindestens 30 Masse-% eines Polymermaterials mit einem Stickstoffgehalt über 6 Masse-% enthalten und eine Porosität zwischen 20% und 99% sowie eine Offenporigkeit über 1% aufweisen. 20
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe Harnstoff-Formaldehydharze sind oder enthalten.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe Melamin-Formaldehydharze sind oder enthalten. 25
10. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe polymeric Isocyanataddukte sind oder enthalten.
11. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten polymeren Isocyanataddukte Polyisocyanuratstrukturen enthalten, die charakterisiert werden durch ein relatives Verhältnis  $E_v$  der Extinktion der nach Präparation mit der Kaliumbromid-Pressstechnik registrierten Isocyanurat-Bande im mittleren Infrarotbereich um 1410 cm<sup>-1</sup> zur Extinktion der Aromaten-Bande um 1600 cm<sup>-1</sup> von größer 1,5. 30
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten polymeren Isocyanataddukte hergestellt werden durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit sich selbst, wasserstoffaktive Gruppen enthaltenden Verbindungen oder weiteren mit Isocyanat reagierenden Verbindungen unter Verwendung von Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen. 35
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserstoffaktive Gruppen enthaltende Verbindungen hydroxylgruppenhaltige Polymerisationsprodukte einer Molmasse größer 500 g/mol und einer Funktionalität größer 1 eingesetzt werden.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserstoffaktive Gruppen enthaltende Verbindungen Polyesterole auf der Basis von aromatischen Polycarbonsäuren und mehrfunktionellen Alkoholen eingesetzt werden. 40
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren mit Isocyanat reagierenden Verbindungen organische Säureanhydridstrukturen enthalten.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren mit Isocyanat reagierenden Verbindungen Epoxidstrukturen enthalten. 45
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator mindestens eine Verbindung mit Kronenetherstrukturen eingesetzt wird.
18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass neben den eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffen noch nicht ausgehärtete Phenolharzkomponenten mitverwendet werden.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffen unter Verwendung von Luft und/oder Stickstoff und/oder CO<sub>2</sub> und/oder Wasser und/oder verdampfbaren organischen Flüssigkeiten als Treibmittel hergestellt werden. 50
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der eingesetzten Kunststoff-Schaumstoffe Füllstoffe mit hohem Kohlenstoffgehalt mitverwendet werden.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse der Kunststoff-Schaumstoffe durch Erhitzen von Raumtemperatur auf über 500°C erfolgt. 55
22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Pyrolyse das Erhitzen mit Heizraten von 0,05 K/Minute bis 10 K/Minute erfolgt.
23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse der Kunststoff-Schaumstoffe in einer Atmosphäre von Stickstoff und/oder Edelgasen erfolgt. 60
24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse der Kunststoff-Schaumstoffe bei teilweiser Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Kohlendioxid im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200°C erfolgt.
25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass während der Pyrolyse die Durchleitung der Gasströme in einer Geschwindigkeit von 0,1 Liter pro Stunde bis 10 Liter pro Minute erfolgt. 65
26. Verwendung der Schaumstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 für elektrische und elektrochemische Anwendungen, als Filter- und Wärmedämmmaterial, als Träger- und Speichermaterial und als Ausgangsstoff für wei-

DE 101 56 132 A 1

tere Umsetzungen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

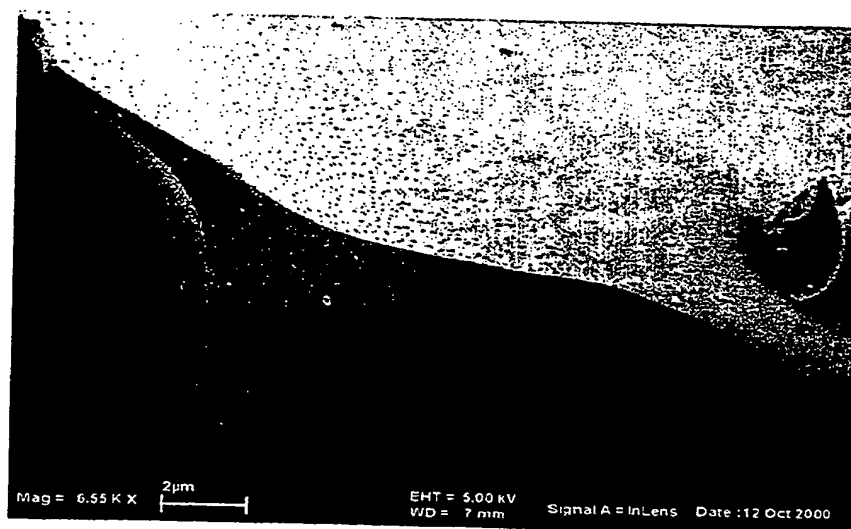
60

65



- Leerseite -

Figur 1



BEST AVAILABLE COPY